

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

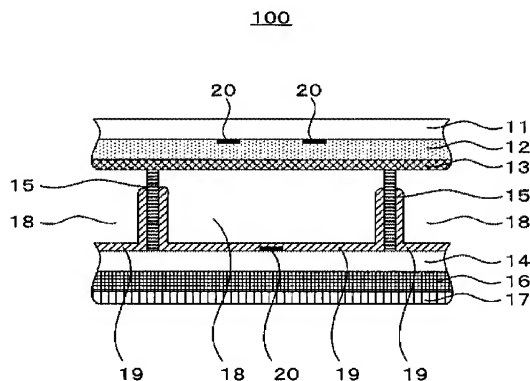
(10) 国際公開番号
WO 2005/059053 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 133/04, 7/00, C08L 33/04, C08K 3/36, 3/22, C08J 9/06, B32B 5/18, 27/30 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018634
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三国 隆光 (MIKUNI, Takamitsu) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP). 岩渕 智 (IWABUCHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP). 荻原 学 (OGIWARA, Manabu) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-421281 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003) JP
特願 2004-047208 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004) JP
特願 2004-084323 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, THERMALLY CONDUCTIVE SHEET-FORM MOLDED FOAM, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱伝導性感圧接着剤組成物、熱伝導性発泡シート状成形体およびその製造方法



(57) Abstract: A thermally conductive pressure-sensitive adhesive composition which comprises a metal hydroxide and a (meth)acrylic ester copolymer obtained by polymerizing a monomer mixture comprising a (meth)acrylic ester monomer forming a homopolymer having a glass transition temperature of -20°C or lower, a monomer having an organic acid group, and a monomer copolymerizable therewith, in the presence of a copolymer comprising units of a (meth)acrylic ester monomer forming a homopolymer having a glass transition temperature of -20°C or lower, units of a monomer having an organic acid group, units of a monomer having a functional group other than the organic acid group, and units of a monomer copolymerizable therewith, the (meth)acrylic ester copolymer having been foamed. The composition has an excellent balance between hardness and pressure-sensitive adhesive properties. It has performances including excellent shape conformability. It can be provided as a sheet which can be easily formed. The sheet obtained can be easily stripped from the adherend after use. Also provided is a thermally conductive sheet-form molded foam comprising the composition.

(57) 要約: ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、有機酸基を有する単量体単位、有機酸基以外の官能基を有する単量体単位、およびこれらと共重合可能な単量体単位を含有してなる共重合体の存在下で、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体、有機酸基を有する単量体、および

[続葉有]

WO 2005/059053 A1



(74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

これらと共重合可能な単量体からなる単量体混合物を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、金属の水酸化物とを有し、(メタ)アクリル酸エステル共重合体が発泡されている、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、優れた形状追随性等の性能を有し、成形が容易なシートとすることが可能で、得られたシートが使用後に容易に被着体と剥離できる熱伝導性感圧接着剤組成物、この組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体、およびその製造方法を提供する。

明 細 書

熱伝導性感圧接着剤組成物、熱伝導性発泡シート状成形体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性感圧接着剤組成物、それからなる熱伝導性発泡シート状成形体および熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラズマディスプレイパネル(以下、「PDP」と省略する場合がある。)、集積回路(IC)チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。この結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、電子部品等の発熱体に、ヒートシンク、放熱金属板、放熱フィン等の放熱体を取り付けることで、熱を拡散させる方法がとられている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うために、各種熱伝導シートが使用されているが、一般に、発熱体と放熱体とを固定する用途においては感圧接着シートが必要とされる。

[0003] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物を有する熱伝導性発泡シート状成形体の具体的な実施形態例を図1に示す。図1の電子部品100は、PDPである。PDPは、前面ガラス11と、絶縁体層12と、保護膜13と、背面ガラス14とを有し、前面ガラス11と背面ガラス14とは例えば0.1mm程度の隙間を隔てて重ね合わされているほか、この隙間は、隔壁15によって仕切られている。隔壁15によって仕切られたそれぞれの空間(以後、「セル18、18、18、…」と記載する。)には、ネオン、キセノン等の希ガスが充填されており、電極20、20、20、…相互間に電圧を加えることにより、放電が起こる。当該放電により発生した紫外線は、セル18、18、18、…内部の蛍光体19へと照射され、発光が行われる。一方で、当該放電等に起因して発生する熱は、PDPの性能低下等の原因となり得るため、放熱体17へと効率よく移動させる必要があり、本発明の熱伝導性シート状成形体に代表される放熱シート16は、かかる熱を移動させる役割を担っている。そのため、本発明の熱伝導性シート状成形体には、高い熱伝導性が要求されると共に、背面ガラス14等に貼り付けた際に気泡等の混入により当

該シート状成形体の熱伝導性が低下することを防止するため、シート平滑性に優れることが要求されている。

- [0004] 特許文献1には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な極性モノマーを含有するモノマーからのポリマーおよび熱伝導性電気絶縁性粒子(熱伝導性フィラー)とを含有する熱伝導性電気絶縁性感圧接着剤が開示されている。具体的には、ポリイソオクチルアクリレートシロップにアクリル酸とアルミナとトリプロピレングリコールジアクリレート等の架橋剤を添加して、光重合により感圧接着剤を得ている。
- [0005] 特許文献2には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、かつ極性基含有単量体を含まない単量体混合物、光重合開始剤、交叉結合剤としての多官能(メタ)アクリレート及び熱伝導性充填剤の混合物の光重合物からなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。
- [0006] 特許文献3には、アルキル(メタ)アクリレートと特定の式を満足するビニルモノマーとの共重合体に熱伝導粒子を配合してなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。ここで用いられる特定のビニルモノマーは、好ましくはリン酸基を有する(メタ)アクリレートや2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の特殊なものである。
- [0007] 本出願人は、特定の溶媒可溶性を有する(メタ)アクリレート系ポリマーを含有してなる感圧接着剤組成物を提案した(特許文献4)。
- [0008] 特許文献5には、特定倍率で発泡させた感圧接着剤組成物が提案されている。
- [0009] また、感圧接着性放熱シートは、発熱体と放熱体とを固定する接着性または粘着性を有するシートであるが、使用後にリサイクルまたは廃棄するにあたっては、発熱体や放熱体からの剥離が容易であることが求められている。
- [0010] これに関連する技術としては、特許文献6には、イソブタンやペンタンなどの熱膨張性物質を内包したマイクロカプセルをシート中に含有させ、シートの使用後にそれを通常使用時よりも高い温度に加熱することにより熱膨張性物質を膨張させ、シートが被着体と接している面に凹凸を設けることによりシートの剥離性を向上させる方法が開示されている。
- [0011] また、特許文献7では、 α -ブチルオキシカルボニル構造を有する発泡体成分と、放射線や紫外線により酸を発生させる発泡開始剤とを備えるシートを、使用後に高温

下で放射線や紫外線を作用させることによりガスを発生させ、発泡させることで剥離性を向上させる方法について開示されている。

特許文献1:特開平6-088061号公報

特許文献2:特開平10-324853号公報

特許文献3:特開2002-322449号公報

特許文献4:特開2002-285121号公報

特許文献5:特開2002-128931号公報

特許文献6:特開2002-134666号公報

特許文献7:特開2004-043732号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかし、特許文献1および特許文献2に開示された感圧接着剤は、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しかった。また、現実には、光重合を必要とするため、そのための設備が必要であり、経済的に有利とはいえず難しかった。
- [0013] また、特許文献3に記載の方法では、相応の効果を得るためには、特殊なモノマーを多量に使用しなければならないため、経済的に有利とはいえず難しかった。また、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しいという問題があった。
- [0014] また、特許文献4に記載の組成物は、上記の問題点を解消するものではあるが、硬度と感圧接着性とのバランスを十分に良好に保つことが難しく、また凹凸のある発熱体等への形状追随性も十分ではなかった。
- [0015] また、特許文献5に記載の組成物においては、凹凸のある発熱体等への形状追随性は改善されたが、このシートは発熱体と接触させて用いるものであるにもかかわらず、難燃性に問題があるものであった。
- [0016] また、特許文献6に記載の方法は、燃焼・爆発の危険性の高い物質を気化させるという危険な方法であり、また高価なマイクロカプセルを使用するという問題があった。
- [0017] また、特許文献7に記載の方法でも、燃焼・爆発の可能性のある可燃性ガスを高温下に発生させており、安全面の問題があった。
- [0018] そこで、本発明は、十分な感圧接着性を有すると共に、硬度と感圧接着性とのバラ

ンスに優れ、また、優れた形状追随性、難燃性、熱伝導性、平滑性を有し、成形が容易なシートとすることが可能であり、また、得られたシートが使用後に安全かつ容易に被着体と剥離することができる熱伝導性感圧接着剤組成物、この組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0019] 上記課題を解決すべく、熱伝導性感圧接着剤組成、この組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体、およびその製造方法について鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、以下の発明を完成した。
- [0020] 第一の本発明は、共重合体(A1)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80〜99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1〜20質量%、有機酸基以外の官能基を有する単量体単位(a3)0〜10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0〜10質量%を含有してなる共重合体(A1)100質量部の存在下で、単量体混合物(A2m)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40〜100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60〜0質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0〜20質量%からなる単量体混合物(A2m)5〜70質量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100質量部と、金属の水酸化物(B)70〜170質量部とを有し、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物である。
- [0021] 上記の熱伝導性感圧接着剤組成物において、発泡倍率は1.05〜1.4倍であることが好ましい。
- [0022] 上記の熱伝導性感圧接着剤組成物においては、さらに、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmであり、かつ、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1〜5質量部を含有していてもよい。
- [0023] また、上記の熱伝導性感圧接着剤組成物においては、さらに、融点が $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、かつ分子量が1000未満である化合物(D)0.05〜10質量部を含有していてもよい。

前記化合物(D)は、脂肪族アミド化合物であることが好ましい。

前記金属の水酸化物(B)は、水酸化アルミニウムであることが好ましい。

[0024] 第二の本発明は、上記の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる、熱伝導性発泡シート状成形体である。

[0025] また第三の本発明は、基材と、この基材の片面または両面に形成された上記の熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性発泡シート状成形体である。

[0026] 第四の本発明は、共重合体(A1)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80〜99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1〜20質量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0〜10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0〜10質量%を含有してなる共重合体(A1)100質量部、単量体混合物(A2m)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40〜100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0〜60質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0〜20質量%からなる単量体混合物(A2m)5〜70質量部、単量体混合物(A2m)100質量部に対して0.1〜50質量部の熱重合開始剤(E2)、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して70〜170質量部の金属の水酸化物(B)を混合して混合物(F)を形成する工程、混合物(F)を発泡させる工程、混合物(F)を加熱する工程、および混合物(F)をシート化する工程、を有する熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法である。

[0027] 前記混合物(F)を発泡させる工程は、混合物(F)を発泡倍率が1.05倍〜1.4倍となるように発泡させる工程であることが好ましい。

[0028] 上記の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法において、前記混合物(F)は、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、融点が 120°C 〜 200°C でありかつ分子量が1000未満である化合物(D)0.05〜10質量部を混合してなる混合物(G)であってもよい。

[0029] 上記の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法において、前記混合物(F)は、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、融点が 1

20〜200℃でありかつ分子量が1000未満である脂肪族アミド化合物0.05〜10質量部を混合してなる混合物(G')であってもよい。

[0030] 上記の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法において、前記混合物(F)、前記混合物(G)または前記混合物(G')は、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmでありかつ透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1〜5質量部を混合してなる混合物であってもよい。

[0031] 上記の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法において、前記金属の水酸化物(B)は水酸化アルミニウムであることが好ましい。

発明の効果

[0032] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、十分な感圧接着性を有する共に、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、また、優れた形状追随性、難燃性、熱伝導性、平滑性を有し、成形が容易なシートとすることが可能であり、また、得られたシートが使用後に安全かつ容易に被着体と剥離することができる。したがって、これから得られる熱伝導性発泡シート状成形体は、プラズマディスプレイパネル(PDP)等の電子部品等の発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うための熱伝導シート等として有用である。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]熱伝導性発泡シート状成形体の具体的な実施形態を示す模式図である。

符号の説明

- [0034]
- 11 前面ガラス
 - 12 絶縁体層
 - 13 保護膜
 - 14 背面ガラス
 - 15 隔壁
 - 16 放熱シート
 - 17 放熱体
 - 18 セル

19 蛍光体

20 電極

100 電子部品

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、第一の必須成分として、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)を含有する。(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)は、共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80～99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20質量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0～10質量%を含有してなる共重合体(A1)100質量部の存在下で、単量体混合物(A2m)全体の質量を基準(100質量%)として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40～100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0～60質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0～20質量%からなる単量体混合物(A2m)5～70質量部を重合して得られる。なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、「アクリル酸エステル」および／または「メタクリル酸エステル」を意味する。

[0036] 共重合体(A1)は、この共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80～99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20質量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0～10質量%を含有してなるものである。

[0037] ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)を与える(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)としては、特に限定はないが、例えば、アクリル酸エチル(単独重合体のガラス転移温度(以下、 T_g と省略する。): -24°C)、アクリル酸プロピル(T_g : -37°C)、アクリル酸ブチル(T_g : -54°C)、アクリル酸sec-ブチル(T_g : -22°C)、アクリル酸ヘプチル(T_g : -60°C)、アクリ

ル酸ヘキシル (Tg: -61°C)、アクリル酸オクチル (Tg: -65°C)、アクリル酸2-エチルヘキシル (Tg: -50°C)、アクリル酸2-メトキシエチル (Tg: -50°C)、アクリル酸3-メトキシプロピル (Tg: -75°C)、アクリル酸3-メトキシブチル (Tg: -56°C)、アクリル酸2-エトキシメチル (Tg: -50°C)、メタクリル酸オクチル (Tg: -25°C)、メタクリル酸デシル (Tg: -49°C) を挙げることができる。これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0038] これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)は、それから導かれる単量体単位(a1)が共重合体(A1)中、共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、80〜99.9質量%、好ましくは85〜99.5質量%となるような量で重合に使用される。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)の使用量が少なすぎると、これから得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の室温付近での感圧接着性が低下する。

[0039] 有機酸基を有する単量体単位(a2)を与える単量体(a2m)は、特に限定されず、その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基等の有機酸基を有する単量体を挙げることができるが、これらのほか、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基等を含有する単量体も使用することができる。

[0040] カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の α 、 β -不飽和モノカルボン酸;イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和多価カルボン酸;イタコン酸メチル、マレイン酸ブチル、フマル酸プロピル等の α 、 β -不飽和多価カルボン酸部分エステル;等を挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、加水分解等によりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。

[0041] スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の α 、 β -不飽和スルホン酸およびこれらの塩を挙げることができる。

[0042] これらの有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体が好ましく、中でも、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。これらは、工業的に安価で容易に入手することができ、他の単量体成分との共重合性も良く生産性の点でも好ましい。また、これらの有機酸基を有する単量体(a2m)は、1種類を単独で使用してもよく、

2種類以上を併用してもよい。

[0043] これらの有機酸基を有する単量体(a2m)は、それから導かれる単量体単位(a2)が共重合体(A1)中、共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、0.1〜20質量%、好ましくは0.5〜15質量%となるような量で重合に使用される。単量体(a2m)の使用量が多すぎると、重合時の粘度増加が著しく、生成物が固化して重合体の取り扱いが困難になる。

[0044] なお、有機酸基を有する単量体単位(a2)は、上述のように、有機酸基を有する単量体(a2m)の重合によって、共重合体中に導入するのが簡便であるが、共重合体生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導入してもよい。

[0045] 共重合体(A1)は、有機酸基以外の官能基を含有する単量体(a3m)から誘導される単量体単位(a3)を10質量%以下含有していてもよい。

[0046] 有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基等を挙げることができる。水酸基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を挙げることができる。

[0047] アミノ基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、アミノスチレン等を挙げることができる。アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等の α , β -不飽和カルボン酸アミド単量体等を挙げることができる。

[0048] エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等を挙げることができる。メルカプト基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸-2-メルカプトエチル等を挙げることができる。有機酸基以外の官能基を含有する単量体(a3m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0049] これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体(a3m)は、それから導かれる単量体単位(a3)が共重合体(A1)中、共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、10質量%以下となるような量で重合に使用される。単量体(a3m)の使用量が多すぎると、重合時の粘度増加が著しく、生成物が固化して重合体の取り扱いが

困難になる。

- [0050] 共重合体(A1)は、上記の単量体単位(a1)、(a2)および(a3)以外に、これらの単量体と共重合可能な単量体(a4m)から誘導される単量体単位(a4)を含有していてもよい。単量体(a4m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。単量体(a4m)から導かれる単量体単位(a4)の量は、共重合体(A1)中において、共重合体(A1)全体の質量を基準(100質量%)として、10質量%以下となる量、好ましくは、5質量%以下となる量である。
- [0051] 単量体(a4m)としては、特に限定されないが、その具体例として、 -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)以外の(メタ)アクリル酸エステル単量体、 α 、 β -不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体等を挙げることができる。
- [0052] -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)以外の(メタ)アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル($T_g: 10^{\circ}\text{C}$)、メタクリル酸メチル($T_g: 105^{\circ}\text{C}$)、メタクリル酸エチル($T_g: 63^{\circ}\text{C}$)、メタクリル酸プロピル($T_g: 25^{\circ}\text{C}$)、メタクリル酸ブチル($T_g: 20^{\circ}\text{C}$)等を挙げることができる。
- [0053] α 、 β -不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル等を挙げることができる。アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼン等を挙げることができる。
- [0054] 共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエン等を挙げることができる。非共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。
- [0055] シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -ク

ロロアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル等を挙げることができる。カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニル等を挙げることができる。オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等を挙げることができる。

[0056] 共重合体(A1)の重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC法)で測定して、10万から40万の範囲にあることが好ましく、15万から30万の範囲にあることが、特に好ましい。

[0057] 共重合体(A1)は、上記の単量体(a1m)、(a2m)および必要に応じて、単量体(a3m)、(a4m)を共重合することによって得ることができる。重合の方法は、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等のいずれであってもよく、これ以外の方法でもよい。好ましくは、溶液重合であり、中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチル等のカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒を用いた溶液重合が好ましい。重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。

[0058] 重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤として熱重合開始剤(E1)を用いるのが好ましい。熱重合開始剤(E1)としては、特に限定されず、過酸化物重合開始剤およびアゾ化合物重合開始剤のいずれでもよい。

[0059] 過酸化物重合開始剤としては、*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシド；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；等を挙げることができる。これらの過酸化物重合開始剤は、還元剤と適宜組み合わせて、レドックス系触媒として使用することもできる。

[0060] アゾ化合物重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等を挙げることができる。熱重合開始剤(E1)の使用量は、特に限定されないが、通常、単量体100質量部に対して、0.01〜50質量部の範囲である。これらの単量体のその他の重合条件(重合温度、圧力、攪拌条件等々)に、特に制限はない。

[0061] 重合反応終了後、必要により、得られた共重合体(A1)を重合媒体から分離する。

分離の方法は、特に限定されないが、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することにより、共重合体(A1)を得ることができる。

- [0062] 本発明で使用する(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)は、上述のようにして得られた共重合体(A1)100質量部の存在下で、単量体混合物(A2m)全体の質量を基準(100質量%)として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40〜100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0〜60質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0〜20質量%からなる単量体混合物(A2m)5〜70質量部を重合して得られる。
- [0063] ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の例としては、重合体(A1)の合成に用いる(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)と同様の(メタ)アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0064] 単量体混合物(A2m)における、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の比率は、単量体混合物(A2m)全体の質量を基準(100質量%)として、40〜100質量%、好ましくは60〜95質量%である。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の比率が少なすぎると、メタアクリル酸エステル共重合体(A)を用いて得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の感圧接着性や柔軟性が不十分となる。
- [0065] 有機酸基を有する単量体(a6m)の例としては、共重合体(A1)の合成に用いる単量体(a2m)として例示したと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。有機酸基を有する単量体(a6m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0066] 単量体混合物(A2m)における、有機酸基を有する単量体(a6m)の比率は、単量体混合物(A2m)全体の質量を基準(100質量%)として、0〜60質量%、好ましくは5〜40質量%である。有機酸基を有する単量体(a6m)の比率が多すぎると、共重合体(A)を用いて得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の硬度が上昇し、特に高温(100°C)での感圧接着性が低下する。
- [0067] 上記の単量体(a5m)および単量体(a6m)と共重合可能な単量体(a7m)の例とし

ては、重合体(A1)の合成に用いる単量体(a3m)または単量体(a4m)として例示したと同様の単量体を挙げるができる。

[0068] また、共重合可能な単量体(a7m)としては、2以上の重合性不飽和結合を有する、多官能性単量体を用いることもできる。多官能性単量体を共重合させることにより、共重合体に分子内および／または分子間架橋を導入して、感圧接着剤としての凝集力を高めることができる。

[0069] 多官能性単量体としては、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリレート; 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチレン-5-トリアジン等の置換トリアジン; 4-アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン系不飽和芳香族ケトン; 等を用いることができる。

[0070] 単量体混合物(A2m)の量は、共重合体(A1)100質量部に対して5-70質量部、好ましくは10-50質量部である。単量体混合物(A2m)の量が少なすぎると、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とを均一に混合させることができず、得られる熱伝導性発泡シート状成形体の熱伝導率等が低下する。他方、単量体混合物(A2m)の量が多すぎると、重合反応が十分に進行せず、得られる熱伝導性発泡シート状成形体中の未反応単量体による臭気等の問題が生じる。

[0071] 共重合体(A1)100質量部の存在下で、単量体混合物(A2m)を重合するための条件は、重合開始の方法を除いて特に限定されず、共重合体(A1)の合成と同様の条件により行うことができる。本発明において、共重合体(A1)の存在下で単量体混合物(A2m)を重合するための重合開始の方法として、熱重合開始剤(E2)を用いる。熱重合開始剤に代えて光重合開始剤を使用すると、得られる熱伝導性感圧接着剤組成物から形成される発泡シートの接着力が劣る。

- [0072] 熱重合開始剤(E2)としては、共重合体(A1)の合成に使用する重合開始剤(E1)の例として挙げた熱重合開始剤と同種のを挙げるができるが、その中でも、1分間半減期温度が120℃以上、170℃以下のものが好ましい。熱重合開始剤(E2)の使用量は、特に限定されないが、通常、単量体混合物(A2m)100質量部に対して、0.1〜50質量部の範囲である。
- [0073] 単量体混合物(A2m)の重合転化率は、95質量%以上であることが好ましい。重合転化率が低すぎると、得られる熱伝導性発泡シート状成形体に単量体臭が残るので好ましくない。
- [0074] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とを有し、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする。
- [0075] 金属の水酸化物(B)としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化ガリウム、水酸化インジウム、などが挙げられる。好ましくは、周期律表第2族または第13族の金属の水酸化物である。
- [0076] 第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等を、第13族の金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を挙げるができる。これらの金属の水酸化物(B)は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。金属の水酸化物(B)を用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物に熱伝導性と優れた難燃性とを付与することができる。
- [0077] 金属の水酸化物(B)の形状も特に限定されず、球状、針状、繊維状、鱗片状、樹枝状、平板状および不定形状のいずれでもよい。上記金属の水酸化物(B)の例示の中でも、特に、水酸化アルミニウムが好ましい。水酸化アルミニウムを用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物に、優れた熱伝導性と、特に優れた難燃性とを付与することができる。
- [0078] 球形の金属の水酸化物(B)の粒径としては、通常、0.2〜150 μm であることが好ましく、0.7〜100 μm であることがより好ましい。また、球形の金属の水酸化物(B)の

平均粒径としては、1ー80 μ mであることが好ましい。平均粒径が小さすぎるものは熱伝導性感圧接着剤組成物の粘度を増大させ、(メタ)アクリル酸エステル共重合体と金属の水酸化物(B)との混練が困難となるおそれがあり、また、同時に硬度も増大し、熱伝導性発泡シート状成形体の形状追随性を低下させるおそれがある。

[0079] 一方、平均粒径が大きすぎるものは、熱伝導性感圧接着剤組成物や熱伝導性発泡シート状成形体が軟らかくなりすぎ、過度に感圧接着したり、高温で接着力が低下したり、高温で熱変形したりするおそれがある。

[0080] 本発明において、金属の水酸化物(B)の使用量は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100質量部に対して70ー170質量部の範囲である。金属の水酸化物(B)の使用量が少なすぎると、高温接着力、熱伝導率低下等の問題があり、逆に、多すぎると、硬度が増大し、形状追随性低下の問題が生じる。

[0081] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする。発泡倍率は、特に限定されないが、1.05倍ー1.4倍が好ましい。この発泡倍率の範囲とすることにより、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性に優れた熱伝導性感圧接着剤組成物を得ることができる。

[0082] 発泡の方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。例としては、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、および金属の水酸化物(B)を混合して生じる水飴状の粘稠な混合物中に対し、(1)攪拌により大気中の空気を取り込む方法；(2)窒素等の気体を吹き込む方法；(3)水などの、共重合体(A1)や単量体混合物(A2m)に対して相溶性の低い流体を攪拌により微粒子として取り込む方法；(4)減圧または加熱により、粘稠な混合物中に溶存している流体を気泡または液体泡として発生させる方法；(5)光により分解する光分解性発泡剤を混合し、後に光を照射する方法；(6)熱により分解する熱分解性発泡剤を混合し、後に加熱を行う方法；などが挙げられるが、本発明においては、発泡剤、中でも熱により分解し気体を発生させる発泡剤(熱分解性発泡剤)を用いて発泡を行うのが好ましい。

[0083] 熱分解性発泡剤としては、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アゾジカルボアミド等が挙げられる。発泡剤の使用量は、(メタ)アクリル酸エステル共重合

体(A)100質量部に対して0.1〜3質量部が好ましく、0.3〜2質量部がより好ましい。このように発泡剤の使用量を選択することにより、発泡倍率を好ましい範囲に調節することができ、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性に優れた熱伝導性感圧接着剤組成物を得ることができる。

- [0084] 電子部品等に使用される、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物を有する熱伝導性発泡シート状成形体は、シート平滑性の高いシートを得ることが容易になる、長期使用時に顔料および充填剤の沈降や分離を防止することが容易になる、等の理由により、低せん断速度域の降伏値が高いことが必要である。かかる降伏値を高くするために、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物には、いわゆる「ゲル化剤」を添加することが好ましい。
- [0085] 本発明にかかる熱伝導性感圧接着剤組成物においては、熱伝導性発泡シート状成形体のシート平滑性と成型加工性とを共に向上させる目的から、ゲル化剤として特定の性状を有するシリカを使用することが好ましい。
- [0086] このような特定性状のシリカとしては、本発明においては、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmであり、かつ、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)使用することができる。
- [0087] 本発明において使用するシリカ(C)は、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmである。一次粒子の平均粒子径が小さすぎると、熱伝導性感圧接着剤組成物の取扱い性が低下するため適当でなく、また、一次粒子の平均粒子径が大きすぎると、二次凝集体が生成しやすくなり、好ましくない。
- [0088] ここで、シリカ(C)における一次粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡により観察した一次平均粒子径の測定結果と、レーザー光線を光源とする光散乱法の測定結果とから作成した粒度分布曲線を用いて求めた。
- [0089] また、本発明において使用するシリカ(C)は、透過率法による疎水率が50%以下である。シリカ(C)の前記疎水率が大きすぎると、熱伝導性感圧接着剤組成物の加熱流動が起こり、適当でない。また、シート平滑性の観点から、本発明において使用するシリカ(C)は、透過率法による疎水率が30%以下であることがより好ましく、特に、透過率法による疎水率が10%以下であることが好ましい。

[0090] ここで、「透過率法による疎水率」は、以下の方法により測定する。

200mlの分液ロートにシリカ1gを採り、その後、分液ロートに純水100mlを加える。次に、分液ロートをターブラミキサーにセットし、90rpmで10分間分散する。さらに、分液ロートを10分間静置した後、分液ロートの下層20〜30mlをロートから抜き取る。下層から抜き取った分液10mlを石英セルに分取し、純水をブランクとして分光光度計にかける。そして、分光光度計により、波長500nmの透過率を測定し、この透過率を疎水率とする。

[0091] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物において、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100質量部に対して、シリカ(C)は、好ましくは0.1〜5質量部、より好ましくは、0.5〜2質量部含有されているのが望ましい。つまり、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物の製造においては、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、シリカ(C)を好ましくは0.1〜5質量部、より好ましくは、0.5〜2質量部、混合して使用するのが望ましい。シリカ(C)の使用量を上記の範囲で用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物の粘度が適性に保たれ、本発明の熱伝導性発泡シート状成形体におけるシート平滑性が向上する。ここで、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物において、パラレルプレート型の粘弾性レオメータ(Rheometric Scientific社製)を用いて測定される、60℃における粘度の範囲は、好ましくは、100〜600(Pa・s)であり、より好ましくは、200〜400(Pa・s)である。

[0092] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、融点が120〜200℃であり、かつ分子量が1000未満である化合物(D)を含有していてもよい。化合物(D)は、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物がPDP放熱シート等として通常使用される温度(約100℃以下)では固体として存在するが、使用後にリサイクルまたは廃棄を行う際の処理として、120〜200℃の温度に加熱することで、被着体と熱伝導性発泡シート状成形体との間、すなわち熱伝導性発泡シート状成形体の表面にブリードする(しみ出す)ことで易剥離性を付与するものである。

[0093] 化合物(D)としては、融点が120〜200℃であり、かつ分子量が1000未満である化合物であれば特に限定されない。融点が低すぎると、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物がPDP放熱シート等として通常使用される温度(約100℃以下)におい

て既に剥離しやすい状態となり、被着体から放熱シートが脱落してしまう可能性がある。一方、融点が高すぎると、加熱処理温度が200℃を超える必要があるため、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の分解または焼きつきが発生して剥離性が低下する可能性がある。また、化合物(D)の分子量が1000以上になると、融点に達しても粘度が高く、ブリードしにくくなり、易剥離性を付与しにくくなる。

[0094] また、前記化合物(D)は、融点が120〜200℃であり、かつ分子量が1000未満である、脂肪族アミド化合物であることが好ましい。このような化合物としては、例えば、メチレンビスステアリン酸アミド(融点:130℃)、エチレンビスステアリン酸アミド(融点:145℃)、エチレンビスラウリン酸アミド(融点:157℃)、エチレンビスカプリン酸アミド(融点:161℃)、ビスステアリン酸アミド(融点:137℃)、ビスラウリン酸アミド(融点:143℃)などが挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0095] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物において、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100質量部に対して、化合物(D)は、好ましくは0.05〜10質量部、より好ましくは0.2〜8質量部、さらに好ましくは0.3〜5質量部含有されているのが望ましい。つまり、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物の製造においては、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、化合物(D)を好ましくは0.05〜10質量部、より好ましくは0.2〜8質量部、さらに好ましくは0.3〜5質量部、混合して使用するのが望ましい。

[0096] 化合物(D)の使用量が上記範囲内にあることにより、易剥離性が良好に発現し、また、通常の使用温度における熱伝導性感圧接着剤組成物の接着性も良好に保つことができる。

[0097] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)、金属の水酸化物(B)、並びに、必要に応じて使用する前記発泡剤、前記シリカ(C)、および前記化合物(D)を前記割合で含むほか、必要により、顔料、その他の充填材、その他の熱伝導性付与材、難燃剤、老化防止剤、増粘剤、粘着付与剤等の公知の各種添加剤を含有することができる。

[0098] 顔料としては、カーボンブラックや二酸化チタン等、有機系、無機系を問わず使用

できる。その他の充填材としては、クレーなどの無機化合物などが挙げられる。フラーレンやカーボンナノチューブ等のナノ粒子を添加しても良い。

[0099] その他の熱伝導性付与材としては、金属の水酸化物以外の熱伝導性付与材として窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの無機化合物が挙げられる。

[0100] 難燃剤としては、ポリ燐酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、錫化合物、有機リン系化合物、赤リン系化合物、シリコーン系難燃材を挙げることができる。老化防止剤としては、ラジカル重合を阻害する可能性が高いため通常は使用しないが、必要に応じてポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系等の酸化防止剤を使用することができる。

[0101] 増粘剤としては、アクリル系ポリマー粒子、微粒シリカ等の無機化合物微粒子、酸化マグネシウム等のような反応性無機化合物を使用することができる。粘着付与剤としては、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール系樹脂、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、キシレン樹脂等を挙げることができる。

[0102] さらに、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物には、感圧接着剤としての凝集力を高め、耐熱性等を向上させるために、外部架橋剤を添加して、共重合体に架橋構造を導入することができる。

[0103] 外部架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネート等の多官能性イソシアネート系架橋剤；ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤；メラミン樹脂系架橋剤；アミノ樹脂系架橋剤；金属塩系架橋剤；金属キレート系架橋剤；過酸化物系架橋剤；等が挙げられる。

[0104] 外部架橋剤は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)を得た後、これに添加して、加熱処理や放射線照射処理を行うことにより、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の分子内および／または分子間に架橋を形成させるものである。

[0105] (メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)、金属の水酸化物(B)、並びに、必要に応

じて使用する発泡剤、シリカ(C)、および化合物(D)等から本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物を得る方法は、特に限定されず、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)等とを混合、発泡する方法でもよいが、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)等とを均一に混合できる観点から、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成および発泡を行う直前に、金属の水酸化物(B)等との混合を行う方法が好ましい。

[0106] 金属の水酸化物(B)等と、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)とを混合、発泡する方法を採用する場合、混合の方法は、特に限定されず、例えば、乾燥した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とをロール、ヘンシェルミキサー、ニーダー等を用いて混合する乾式混合法でも、攪拌機を備えた容器中で有機溶媒の存在下に混合する湿式混合法でもよい。

[0107] (メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成および発泡を行う直前に、金属の水酸化物(B)等との混合を行う方法を採用する場合は、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)、および必要に応じて使用する発泡剤、シリカ(C)、および化合物(D)等の混合物を得た後に重合条件下に発泡および加熱するのが好ましい。このとき、各成分の混合順序は特に限定されない。また、単量体混合物(A2m)の重合が進行しないような温度で、混合を実施するのが好ましい。

[0108] 本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、シート化することにより、熱伝導性発泡シート状成形体とすることができる。熱伝導性発泡シート状成形体は、熱伝導性感圧接着剤組成物のみからなるものであってもよく、基材とその片面または両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる複合体であってもよい。

[0109] 本発明の熱伝導性発泡シート状成形体における、熱伝導性感圧接着剤組成物の層の厚さは特に限定されないが、通常、 $50\mu\text{m}$ 〜 3mm である。熱伝導性感圧接着剤組成物の層の厚さが薄すぎると、発熱体と放熱体に貼付する際に空気を巻き込み易く、結果として十分な熱伝導性を得られないおそれがある。一方、熱伝導性感圧接着剤組成物の層の厚さが厚すぎると、シートの熱抵抗が大きくなり、放熱性が損なわれるおそれがある。

- [0110] 基材の片面または両面に熱伝導性感圧接着剤組成物の層を形成する場合における、基材は、特に限定されない。その具体例としては、アルミニウム、銅、ステンレススティール、ベリリウム銅等の熱伝導性に優れる金属および合金の箔状物；熱伝導性シリコン等のそれ自体熱伝導性に優れるポリマーからなるシート状物；熱伝導性フィラーを含有させた熱伝導性プラスチックフィルム；各種不織布；ガラスクロス；ハニカム構造体；等を挙げることができる。上記熱伝導性プラスチックフィルムにおける、プラスチックフィルムとしては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族ポリアミド等の耐熱性ポリマーからなるフィルムを使用することができる。
- [0111] 熱伝導性感圧接着剤組成物から熱伝導性発泡シート状成形体を製造する方法は、特に限定されず、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物を、剥離処理したポリエステルフィルム等の工程紙の上に塗布すればよい。また、熱伝導性感圧接着剤組成物を、必要ならば二枚の剥離処理した工程紙間に挟んで、ロールの間を通すことによってシート化してもよい。さらに、押出機から押出す際に、ダイスを通して厚さを制御することも可能である。
- [0112] また、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物を基材の片面または両面に塗布し、熱風、電気ヒーター、赤外線等により加熱することによって、基材とその片面または両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性発泡シート状成形体を得ることができる。また、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、放熱体のような基材上に直接的に、熱伝導性発泡シート状成形体を形成して、電子部品の一部として提供することもできる。
- [0113] 本発明の熱伝導性発泡シート状成形体は、共重合体(A1)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80～99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20質量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0～10質量%を含有してなる共重合

体(A1)100質量部、単量体混合物(A2m)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40〜100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0〜60質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0〜20質量%からなる単量体混合物(A2m)5〜70質量部、単量体混合物(A2m)100質量部に対して0.1〜50質量部の熱重合開始剤(E2)、並びに、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して70〜170質量部の、金属の水酸化物(B)を、混合して混合物(F)を形成する工程、混合物(F)を発泡させる工程、混合物(F)を加熱する工程、および混合物(F)をシート化する工程、を有する製造方法によって、好適に得ることができる。

[0114] この方法によれば、従来光重合や光架橋を併用しなければ困難であった、熱伝導性感圧接着剤組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体の高温接着力と、低温から高温までの広温度範囲にわたる感圧接着性とを併せ持つという性能を熱処理のみで達成できる。

[0115] また、前記混合物(F)を発泡させる工程は、混合物(F)を発泡倍率が1.05〜1.4倍となるように発泡させる工程であることが好ましい。

[0116] また、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)を混合して形成した混合物(F)は、融点が 120°C 〜 200°C であり、かつ分子量が1000未満である化合物(D)をさらに混合してなる混合物(G)であってもよい。ここで、化合物(D)は、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、好ましくは0.05〜10質量部、より好ましくは0.2〜8質量部、さらに好ましくは0.3〜5質量部の割合にて混合されるのが望ましい。

[0117] また、混合物(F)は、融点が 120°C 〜 200°C であり、かつ分子量が1000未満である脂肪族アミド化合物をさらに混合してなる混合物(G')であってもよい。ここで、脂肪族アミド化合物は、上記の化合物(D)と同様の割合にて混合される。

[0118] また、上記の混合物(F)、混合物(G)または混合物(G')は、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmであり、かつ、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)をさらに混合してなる混合物であってもよい。ここで、シリカ(C)は、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、好ましくは0.1〜5質量部、より好

ましくは0.5〜2質量部の割合にて混合されるのが望ましい。

[0119] また、上記の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法において、金属の水酸化物(B)は、水酸化アルミニウムであることが好ましい。

[0120] このとき、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)、および必要に応じて使用する発泡剤を加熱下に混合して混合物(F)を形成し、これを発泡させた後、得られる混合物をシート化してもよいが(この方法を、「製法(I)」という。)、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)、および必要に応じて使用する発泡剤を混合して混合物(F)を形成し、これを発泡化すると共に、加熱と同時にシート化するのが好ましい(この方法を、「製法(II)」という。)。なお前記製法(II)において、発泡化は、加熱下においてシート化と同時に進めてもよく、非加熱下に、シート化の前に行ってもよい。

[0121] 製法(I)においては、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)、および必要に応じて使用する発泡剤を加熱下に混合して混合物(F)を形成し、これを発泡させた後、得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とが均一に混合、発泡された熱伝導性感圧接着剤組成物をシート化する。

[0122] 混合方法は、特に限定されないが、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との重合を行い、得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)との均一な混合を確実にするために、強力な混合機を使用することが好ましい。混合は、バッチ式で行っても連続して行ってもよい。各成分の混合の順序は、特に限定されない。

[0123] バッチ式混合機としては、擂潰機、ニーダー、インターナルミキサー、プラネタリーミキサー等の高粘度原料用混練機や攪拌機が挙げられる。連続式混合機としては、ローターとスクリーを組み合わせたファレル型連続混練機等やスクリー式の特種な構造の混練機が挙げられる。また、押出し加工に使用されている単軸押出機や二軸押出機が挙げられる。これらの押出機や混練機は、二種類以上組み合わせてもよいし、同型の機械を複数連結して使用してもよい。なかでも、連続性及び剪断速度の観点から二軸押出機が好ましい。

- [0124] 加熱温度は、重合および発泡が円滑に進行する温度であることが必要であり、通常、100〜200℃であることが好ましく、120℃〜160℃であることがより好ましい。加熱混合時の雰囲気は、ラジカル重合の進行が可能な雰囲気であれば特に制限はない。加熱混合により得られた熱伝導性感圧接着剤組成物をシート状にする方法は、特に限定されないが、工程紙に挟んでロール間を通す方法、混練機から押出す際にダイスを通す方法等がある。
- [0125] 製法(II)においては、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)、および必要に応じて使用する発泡剤を混合した後、これを発泡化すると共に、加熱と同時にシート化する。なお、発泡化は、加熱下においてシート化と同時に進めてもよく、非加熱下に、シート化の前に行ってもよい。
- [0126] 混合物調製のための混合機としては、製法(I)で使用するのと同じものを挙げることができる。各成分の混合の順序は、特に限定されない。各成分を混合する際の温度は、60℃以下とする。60℃より高い温度で混合を行うと、混合中に単量体混合物(A2m)が重合を開始して粘度が上昇してしまい、その後の操作が困難となる。
- [0127] 次に、各成分の混合物を発泡化すると共に、加熱と同時にシート化する。発泡化を加熱およびシート化と同時に行う場合は、加熱により、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との重合および条件によっては、熱分解性発泡剤による発泡が進行し、同時にシート化を行うことにより、熱伝導性発泡シート状成形体が形成される。また、発泡を非加熱下に、シート化の前に行う場合は、熱分解性発泡剤による発泡以外の手段により、シート化の前に発泡を行う。
- [0128] 加熱温度は、100℃〜200℃が好ましく、120℃〜160℃がより好ましい。加熱温度が低すぎると、単量体混合物(A2m)の重合反応が十分進行せず、未反応単量体による臭気が発生する等の問題が生じるおそれがある。加熱温度が高すぎると、得られる熱伝導性発泡シート状成形体に、いわゆる「焼け」による色調変化などの外観不良等が生じるおそれがある。
- [0129] シート化に際して、厚さを均一にするために、加圧することが望ましい。加圧条件は、通常、10MPa以下、好ましくは1MPa以下とする。10MPaを超えて加圧するのは、発泡セルが潰れてしまう可能性があるため、好ましくない。加圧時間は、温度条件

や使用する重合開始剤の種類・量等に応じて最適点を選べばよいが、生産性等を考えると1時間以内が好ましい。

実施例

[0130] <実施例、比較例>

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。実施例中における部および%は、特に言及がない限り、質量基準である。

なお、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)、熱伝導性感圧接着剤組成物および熱伝導性発泡シートの各特性の評価法は、下記の通りである。

[0131] (1) (メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、テトラヒドロフランを展開溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求めた。

[0132] (2) 熱伝導性発泡シート状成形体の発泡倍率

熱伝導性発泡シート状成形体の単位質量あたりの体積を、同じ組成の未発泡の熱伝導性シート状成形体の単位質量あたりの体積で除した値を熱伝導性発泡シート状成形体の発泡倍率とした。

[0133] (3) 熱伝導性発泡シート状成形体の硬度

熱伝導性発泡シート状成形体の硬度は、日本ゴム協会規格(SRIS)アスカーC法で測定した。

[0134] (4) 熱伝導性発泡シート状成形体の熱伝導性

熱伝導性発泡シート状成形体の熱伝導性は、迅速熱伝導率計(QTM-500、京都電子工業社製)により、室温で測定して求めた。

[0135] (5) 熱伝導性発泡シート状成形体の室温接着力

25mm×125mmの試験片をアルミ板に重ね、2kgのローラで圧着させた後、1時間放置した。このサンプルを室温設定した恒温槽内にセットし、引張速度50mm/分で90度方向の最大接着強度を測定し、この値を熱伝導性発泡シート状成形体の室温接着力とした。

[0136] (6)熱伝導性発泡シート状成形体の高温接着力

恒温槽の温度を100℃にするほかは、室温接着力の試験と同様にして、熱伝導性発泡シート状成形体の高温接着力を求めた。

[0137] (7)熱伝導性発泡シート状成形体の形状追随性

50mm×100mmの試験片上にガラス板を載せ、そのガラス板に20g/cm²(1.96×10³Pa)の応力を30秒かける。応力を取り除き3日間状態調整した後、ガラス面に密着している面積の割合を測定した。この値により、熱伝導性発泡シート状成形体の形状追随性を評価した。この値が大きいほど、形状追随性が良好であるといえる。

[0138] (8)難燃性

UL規格UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」に準じて試験して、難燃性について評価した。短冊状の試料に、10秒間の接炎を行い残炎燃焼が止んだらすぐに2回目の10秒間の接炎を行い、表1に示す試験項目について評価を行った。同一試料種につき5枚ずつ試験を行い、その結果に基づいて、表1に示す燃焼クラス分類を行った。

[0139] [表1]

(表1)			
燃焼クラス分類	UL94 V-0	UL94 V-1	UL94 V-2
残炎燃焼時間最大値	≤10秒	≤ 30秒	≤ 30秒
第1回及び第2回接炎後の残炎燃焼時間の和の合計値	≤50秒	≤250秒	≤250秒
第2回接炎後の残炎時間と無炎燃焼時間の和の最大値	≤30秒	≤ 60秒	≤ 60秒
滴下物による綿への着火	なし	なし	あり
クランプまでの残炎または無炎燃焼	なし	なし	なし

[0140] 表1において、「残炎燃焼時間最大値」とは、各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の、5枚の試料についての最大値をいう。また、「第1回および第2回接炎後の残炎燃焼時間の和の合計値」とは、各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての合計値をいう。また、「第2回接炎後の残炎時間と無炎燃焼時間の和の最大値」とは、各試料についてそれぞれ得られた残炎時間と無炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての最大値をいう。また、「なし」とは、5枚の試料について、いずれも、なしであることをいう。

[0141] (実施例1)

反応器に、アクリル酸2-エチルヘキシル94%とアクリル酸6%とからなる単量体混合物100部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 03部および酢酸エチル700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させ、粘性のある固体状の共重合体(A1)(1)を得た。共重合体(A1)(1)のMwは280, 000、Mw/Mnは3. 1であった。

[0142] 播潰機用乳鉢に、共重合体(A1)(1)100部、アクリル酸ブチル50. 6%、メタクリル酸11. 2%、アクリル酸2-エチルヘキシル33. 7%、およびポリエチレングリコールジメタクリレート(オキシエチレン鎖の繰り返し数=約23、新中村化学工業社製NKエステル23G(ポリエチレングリコール#1000ジメタクリレート))(以下、「PEGDMA」と略称する。)4. 5%からなる単量体混合物(A2m)(1)44. 5部、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン(以下、「TMCH」と略記する。)[1分間半減期温度は149℃である。]1. 6部、熱分解性発泡剤であるp, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(以下、「OBSh」と略称する。)1. 0部、並びに水酸化アルミニウム200部を一括して投入し、播潰機により室温で十分混合した。このとき、共重合体(A1)(1)と単量体混合物(A2m)(1)との合計100部に対する水酸化アルミニウムの質量比は、138部となる。その後、減圧下において攪拌しながら脱泡し、粘性液状試料を得た。縦400mm、横400mm、深さ2mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルムを敷いてから、同試料を金型いっぱい注入し、その上を離型剤付きポリエステルフィルムで覆った。これを金型から取り出し、155℃の熱風炉で30分間、重合および発泡を行わせ、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性発泡シート状成形体(1)を得た。シート中の残存単量体量から単量体混合物(A2m)の重合転化率を計算したところ、99. 9%であった。この熱伝導性発泡シート状成形体(1)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

[0143] (比較例1)

水酸化アルミニウム200部の代わりに、酸化アルミニウム(アルミナ)200部を使用したほかは、実施例1と同様の操作を行い、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで

覆われた熱伝導性発泡シート状成形体(2)を得た。この熱伝導性発泡シート状成形体(2)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

[0144] (比較例2)

p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド) (OBSH)を使用しないほかは、実施例1と同様の操作を行い、未発泡の熱伝導性シート状成形体(3)を得た。この熱伝導性シート状成形体(3)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

[0145] [表2]

(表2)

配合物[部]	実施例1	比較例1	比較例2
共重合体(A1)[部]	100	100	100
アクリル酸2-エチルヘキシル単位[%]	94	94	94
アクリル酸単位[%]	6	6	6
単量体混合物(A2m)[部]	44.5	44.5	44.5
アクリル酸n-ブチル[%]	50.6	50.6	50.6
アクリル酸2-エチルヘキシル[%]	33.7	33.7	33.7
メタクリル酸[%]	11.2	11.2	11.2
PEGDMA[%]	4.5	4.5	4.5
重合開始剤[部]			
TMCH	1.6	1.6	1.6
A2m100重量部に対する部数[部]	3.6	3.6	3.6
金属の水酸化物(B)[部]			
水酸化アルミニウム[部]	200	—	200
酸化アルミニウム[部]	—	200	—
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]	138	138	138
発泡剤[部]			
OBSH	1.0	1.0	—
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]	0.69	0.69	—
発泡倍率[倍]	1.25	1.25	1.00
シートの特性			
硬度 (アスカ-C)	34	36	45
熱伝導性 [W/m・K]	0.6	0.6	0.7
室温接着力 [N/cm]	2.3	2.1	2.5
高温接着力 [N/cm]	0.7	0.6	0.7
形状追随性 [%]	95	93	45
難燃性 (UL94)	V-2	延焼	V-2

[0146] 表2の結果から、以下のことが分かる。

共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、熱分解性発泡剤、

および金属の水酸化物(B)を混合して混合物を得て、加熱下に重合、発泡およびシート化を行って、熱伝導性発泡シート状成形体の調製をした実施例1では、硬度が良好で、接着力、形状追随性、および難燃性に優れた熱伝導性発泡シート状成形体を得られた。これに対して、実施例1における同一の全単量体組成を有するが水酸化アルミニウムの代わりに酸化アルミニウム(アルミナ)を用いた比較例1では、難燃性に劣る結果となった。また、発泡を行わなかった比較例2では形状追随性に劣る結果となった。

[0147] 以下に、本発明の理解を補助するための参考例を記載する。

<参考例1、参考比較例1>

なお、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)、熱伝導性感圧接着剤組成物および熱伝導性シート状成形体の各特性の評価法は、実施例において示したものと同様である。参考例1、参考比較例1において新たに採用した評価法については、下記の通りである。

[0148] (9) 易剥離性

50mm×150mmの試験片を同寸法のアルミ板とガラス板の間に張り合わせ、2kgのローラで圧着させた後、1時間放置する。このサンプルを180℃設定した恒温槽内にセットし、1時間放置後、直ちに厚み0.5mmのスクラッパー(スクレイパー)をアルミ板とガラス板の間に張り合わせた試験片に挿入し、長さ方向に押し入れていく。この際、試験片を剥離する様子を観察する。

○:放熱シートがアルミ板とガラス板より簡単に引き剥がせる。剥がすのにそれほど力を要しない。

△:放熱シートがアルミ板とガラス板より引き剥がせるが、剥がすのに力が必要。

×:放熱シートがアルミ板とガラス板より引き剥がすことができない。

[0149] (10) 難燃性

UL規格UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」に準じて試験して、難燃性について評価した。シート状の試料を円筒に入れ、10秒間の接炎を行い、残炎燃焼が止んだらすぐに2回目の10秒間の接炎を行い、表1に示す試験項目について評価を行う。同一試料種につき5枚ずつ試験を行い、その結果に基づいて、

表1に示す燃焼クラス分類を行った。

[0150] (参考例1)

播潰機用乳鉢に、実施例1において得たものと同様の共重合体(A1)(1)100部、実施例1と同様の単量体混合物(A2m)(1)44.5部、重合開始剤としてTMCH1.6部、化合物(D)としてエチレンビスステアリン酸アミド3.0部、並びに水酸化アルミニウム200部を一括して投入し、播潰機により室温で十分混合した。このとき、共重合体(A1)(1)と単量体混合物(A2m)(1)との合計100部に対する水酸化アルミニウムの重量比は138部、エチレンビスステアリン酸アミドの重量比は2.1部となる。その後、減圧で攪拌しながら脱泡して、粘性液状試料を得た。縦400mm、横400mm、深さ2mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルムを敷いてから、同試料を金型いっぱいに入力し、その上を離型剤付きポリエステルフィルムで覆った。これを金型から取り出し、130℃、0.5MPaの条件下で、30分間油圧プレスを用いてプレスして重合を行わせ、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性シート状成形体(4)を得た。シート中の残存単量体量から単量体混合物(A2m)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。この熱伝導性シート状成形体(4)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

[0151] (参考比較例1)

エチレンビスステアリン酸アミドを用いなかったほかは、参考例1と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性シート状成形体(5)を得た。この熱伝導性シート状成形体(5)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

[0152] [表3]

(表3)

		参考例1	参考比較例1
配合物[部]			
共重合体(A1)[部]		100	100
アクリル酸2-エチルヘキシル単位[%]		94	94
アクリル酸単位[%]		6	6
単量体混合物(A2m)[部]		44.5	44.5
アクリル酸n-ブチル[%]		50.6	50.6
アクリル酸2-エチルヘキシル[%]		33.7	33.7
メタクリル酸[%]		11.2	11.2
PEGDMA(*5)[%]		4.5	4.5
重合開始剤[部]			
TMCH(*6)[部]		1.6	1.6
A2m100重量部に対する部数[部]		3.6	3.6
金属の水酸化物(B)[部]			
水酸化アルミニウム[部]		200	200
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]		138	138
化合物(D)[部]			
エチレンビスステアリン酸アミド[部]		3.0	—
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]		2.1	—
シートの特性			
硬度(アスカ-C)		45	45
熱伝導性[W/m・K]		0.7	0.7
室温接着力[N/cm]		2.4	2.5
高温接着力[N/cm]		0.7	0.7
150℃での易剥離性		○	△
難燃性(UL94)		V-2	V-2

[0153] 表3の結果から、以下のことが分かる。

共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(E2)、金属の水酸化物(B)および化合物(D)を混合して混合物を得て、加熱下に熱伝導性感圧接着剤組成物の調製と同時にシート化を行って熱伝導性シート状成形体の調製をした参考例1では、熱伝導性に優れ、通常使用温度域での接着力に優れ、かつ180℃下において易剥離性を有する熱伝導性シート状成形体を得られた。これに対して、化合物(D)を用いなかった参考比較例1では、易剥離性に劣るものとなった。

[0154] <参考例2〜5、参考比較例2〜6>

参考例2〜5、参考比較例2〜6において採用した評価方法は、以下の通りである。

(1)シート平滑性(μm)

ダイヤルゲージを用いて、各参考例および各参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体におけるシートの厚さを、シート1枚につき10箇所測定し、測定結果の最大値と最小値との差を算出することにより、シート平滑性の値を特定した。表6におけるシート平滑性の値が小さいほど、シート平滑性は高いといえる。

[0155] (2)製品幅(mm)

鋼尺(メジャー)を用いて、各参考例および各参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体の幅を、シート1枚につき2箇所測定し、測定結果の平均値を各シートの幅とした。各参考例および各参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体における幅の規定値は、250mmとし、表6には、当該規定値との差を記載した。したがって、表6における製品幅の値が小さいほど、シートの成形性が高いといえる。

[0156] (一般的製造方法)

以下において説明する参考例2〜5および参考比較例2〜6において製造した熱伝導性シート状成形体は、以下の手順により作製した。

内部の温度を50℃に制御したL/D=48(同方向)の二軸押出機に、共重合体(A1)と、単量体混合物(A2m)と、水酸化アルミニウムと、シリカ(C)と、重合開始剤と、外部架橋剤とを順次投入し、スクリュウ回転数を200回転/分の条件に設定して、二軸押出機を運転した。二軸押出機の運転に際しては、二軸押出機のベント孔の圧力が1013hPaとなるように二軸押出機内を真空状態にして原料の分散・混合を行うことにより、熱伝導性感圧接着剤組成物を得た。得られた熱伝導性感圧接着剤組成物は、次に、片面シリコーン離型延伸ポリエステルフィルム上に流し込み、片面シリコーン離型延伸ポリエステルフィルムで熱伝導性感圧接着剤組成物を覆った後、当該熱伝導性感圧接着剤組成物の厚みと幅をそれぞれ1.0mmと250mmに調整した。その後、厚みと幅を調整された熱伝導性感圧接着剤組成物を、内部温度が150℃に制御されたマチスオーブン(Mathis LABCOATER Type LET-S: (Werner Mathis AG 社製))内に30分間保持することにより、本発明の参考例および参考比較例において使用する熱伝導性シート状成形体を得た。

[0157] (参考例2)

本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、実施例1において得たものと同様の共重合体(A1)(1)100質量部に対して、単量体混合物(A2m)(2)42.5質量部と、熱重合開始剤(E2)0.5質量部と、シリカ1(C)(1)1.0質量部と、水酸化アルミニウム(B)(1)200質量部と、外部架橋剤1.0質量部とを用いて製造した。

[0158] ここで、単量体混合物(A2m)(2)は、アクリル酸n-ブチル単量体22.5質量部と、

アクリル酸2-エチルヘキシル単量体15.0質量部と、メタクリル酸5.0質量部からなり、熱重合開始剤(E2)は、1,1-ビス(4-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンであり、シリカ1(C)(1)は、表3に示すAEROSIL200(AEROSILは、デグサ社の登録商標。以下同様。)であり、外部架橋剤は、ペンタエリスリトールトリアクリレートである。

[0159] 以上の原料を用いて製造した本参考例における熱伝導性シート状成形体のシート特性は、表6に示すように、シート平滑性の値が $13\mu\text{m}$ 、製品幅の値が $+4\text{mm}$ であった。したがって、本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、シート平滑性の値が $20\mu\text{m}$ 未満であり、かつ、製品幅の値が $+10\text{mm}$ 未満であったため、高いシート平滑性と高い成形性とを有していた。

[0160] また、表5に示すように、本参考例において使用したシリカ1(C)(1)の透過率法による疎水率は、8%であり、一次平均粒子径も 12nm であるため、参考例中最高のシート平滑性を有した。したがって、高いシート平滑性を得るためには、透過率法による疎水率が10%以下のシリカ(C)を用いることが有効であることが分かった。

[0161] (参考比較例2)

本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、シリカ1(C)(1)を用いなかったほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。本参考比較例においてはシリカ1(C)(1)に限らず、シリカ自体を用いなかったため、表6に示すように、熱伝導性シート状成形体のシート特性は、シート平滑性の値が $95\mu\text{m}$ 、製品幅の値が $+20\text{mm}$ であった。すなわち、シート平滑性の値と製品幅の値とが共に参考例2の値よりも大きくなり、シート平滑性の値は $20\mu\text{m}$ を超えるとともに、製品幅の値は $+10\text{mm}$ を超え、シート平滑性と成形性とが共に低下した。したがって、高いシート平滑性と、高い成形性とを得るためには、シリカ(C)の使用が有効である。

[0162] (参考例3)

本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、シリカ1(C)(1)の使用量を除いては、参考例2と同種類かつ同量の原料を用い、シリカ1(C)(1)の使用量は0.5質量部として製造した。本参考例においては、0.5質量部のシリカ1(C)(1)を使用し、参考例2におけるシリカ1(C)(1)の使用量の半分であったため、シート平滑

性の値が $15\mu\text{m}$ 、製品幅の値が $+6\text{mm}$ となり、シート平滑性及び製品幅の値が、共に、参考例2の値よりも大きくなった。しかし、本参考例におけるシート平滑性の値は $20\mu\text{m}$ 未満であり、かつ、製品幅の値は $+10\text{mm}$ 未満であるため、シリカ1(C)(1)の使用量が0.5質量部であっても、シート平滑性と成形性との双方において適度な品質を有することが可能であった。

[0163] (参考比較例3)

本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、1.0質量部のシリカ3(C)(3)を使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考比較例において使用したシリカ3(C)(3)は、AEROSILR972であり、当該シリカ3(C)(3)の透過率法による疎水率は、50%を超える55%であった。本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、透過率法による疎水率が50%を超えるシリカ3(C)(3)を使用したため、そのシート特性は、シート平滑性の値が $98\mu\text{m}$ 、製品幅の値が $+20\text{mm}$ となった。すなわち、シート平滑性の値と製品幅の値とが共に参考例2の値よりも大きくなり、シート平滑性の値は $20\mu\text{m}$ を超えるとともに、製品幅の値は $+10\text{mm}$ を超え、シート平滑性と成形性とが共に低下した。したがって、高いシート平滑性と、高い成形性とを得るためには、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)の使用が有効である。

[0164] (参考例4)

本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、1.0質量部のシリカ2(C)(2)を使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考例において使用したシリカ2(C)(2)は、AEROSIL200Vであり、当該シリカ2(C)(2)の透過率法による疎水率は、10%以下の8%であった。本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、透過率法による疎水率が50%以下のシリカ2(C)(2)を使用したため、そのシート特性は、表6に示すように、シート平滑性が $13\mu\text{m}$ 、製品幅が $+3\text{mm}$ となった。すなわち、シート平滑性の値が $20\mu\text{m}$ 未満であるとともに、製品幅の値が $+10\text{mm}$ 未満となったため、本参考例において使用した熱伝導性

シート状成形体は、高いシート平滑性と高い成形性とを有した。

[0165] (参考比較例4)

本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、1.0質量部のシリカ4(C)(4)を使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考比較例において使用したシリカ4(C)(4)は、AEROSILR805であり、当該シリカ4(C)(4)の透過率法による疎水率は、50%を超える60%であった。本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、透過率法による疎水率が50%を超えるシリカ4(C)(4)を使用したため、そのシート特性は、シート平滑性が $100\mu\text{m}$ 、製品幅が $+20\text{mm}$ となり、透過率法による疎水率が50%を超えるシリカ3(C)(3)を使用した参考比較例3の場合と同様に、シート平滑性の値は $20\mu\text{m}$ を超えるとともに、製品幅の値は $+10\text{mm}$ を超え、シート平滑性と成形性とが共に低下した。したがって、高いシート平滑性と、高い成形性とを得るためには、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)の使用が有効である。

[0166] (参考例5)

本参考例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、0.5質量部のシリカ2(C)(2)を使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考例においては、参考例4と同様のシリカ2(C)(2)を使用したため、そのシート特性は、表6に示すように、シート平滑性が $19\mu\text{m}$ 、製品幅が $+3\text{mm}$ となり、製品幅の値は参考例4の値と同様であったが、シート平滑性の値は参考例4の値よりも大きくなった。しかし、本参考例におけるシート平滑性の値は $20\mu\text{m}$ 未満であり、かつ、製品幅の値は $+10\text{mm}$ 未満であるため、シリカ2(C)(2)の使用量が0.5質量部であっても、シート平滑性と成形性との双方において、適度な品質を有することが可能であった。

[0167] (参考比較例5)

本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、0.5質量部のシリカ3(C)(3)と0.5質

量部のシリカ4(C)(4)とを使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考比較例において使用したシリカ3(C)(3)とシリカ4(C)(4)の透過率法による疎水率は、それぞれ、55%と60%であり、共に50%を超えていた。そのため、表6に示すように、本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体のシート特性は、シート平滑性が $102\mu\text{m}$ 、製品幅が $+21\text{mm}$ となり、シート平滑性の値が $20\mu\text{m}$ を超えるとともに、製品幅の値が $+10\text{mm}$ を超え、シート平滑性と成形性とが共に低下した。したがって、透過率法による疎水率が50%を超えるシリカは、たとえ、参考比較例3や参考比較例4における使用量の半分ずつを混ぜて使用したとしても、やはり、高いシート平滑性や高い成形性は得られないということが分かった。

[0168] (参考比較例6)

本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、参考例2において使用したシリカ1(C)(1)1.0質量部に代えて、1.0質量部のシリカ5(C)(5)を使用したほかは、参考例2と同種類かつ同量の原料を用いて製造した。表5に示すように、本参考比較例において使用したシリカ5(C)(5)は、AEROSIL50であり、当該シリカ5(C)(5)における一次粒子の平均粒子径は、約30nmであった。本参考比較例において使用した熱伝導性シート状成形体は、かかる平均粒子径を有するシリカ5(C)(5)を使用したため、そのシート特性は、表6に示すように、シート平滑性の値が $19\mu\text{m}$ であり、 $20\mu\text{m}$ 未満である一方、製品幅の値が $+19\text{mm}$ であり、 $+10\text{mm}$ を超えていた。すなわち、一次粒子の平均粒子径が20nmを超える約30nmのシリカ5(C)(5)を使用した本参考比較例における熱伝導性シート状成形体は、高いシート平滑性を備える一方で、シート状成形体における流動性抑制機能が低下し、成形性が劣った。高いシート平滑性と、高い成形性との双方を同時に得るためには、一次粒子の平均粒子径が20nm以下である必要がある。したがって、かかる条件を満足させるために、本発明において使用するシリカ(C)は、一次粒子の平均粒子径が20nm以下であることが必須である。

[0169] 上記の参考例2～5および参考比較例2～6における配合物について、配合物A1の配合量を100質量部とした場合の、各配合物の質量を表4にまとめて示す。

[0170] [表4]

(表4)

[illegible]

[0171] また、上記の参考例2ー5および参考比較例2ー6において原料として使用したシリカの特性を表5に示す。

[0172] [表5]

(表5)

	AEROSIL 200	AEROSIL 200V	AEROSIL R972	AEROSIL R805	AEROSIL 50
BET法による表面積 (m ² /g)	200±25	200±25	110±20	150±25	50±15
一次粒子の平均粒径 (nm)	約12	約12	約16	約12	約30
真比重	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
見掛密度 (g/l)	50	100	50	50	50
透過率法による疎水率 (%)	8	8	55	60	10

[0173] また、参考例2ー5および参考比較例2ー6において作製した熱伝導性シート状成形体について評価したシート特性を表6に示す。

[0174] [表6]

(表6)

シート特性	参考例2	参考比較例2	参考例3	参考比較例3	参考例4	参考比較例4	参考例5	参考比較例5	参考比較例6
シート平滑性 (μm)	13	95	15	98	13	100	19	102	19
製品幅 (mm)	+4	+20	+6	+20	+3	+20	+3	+21	+19

請求の範囲

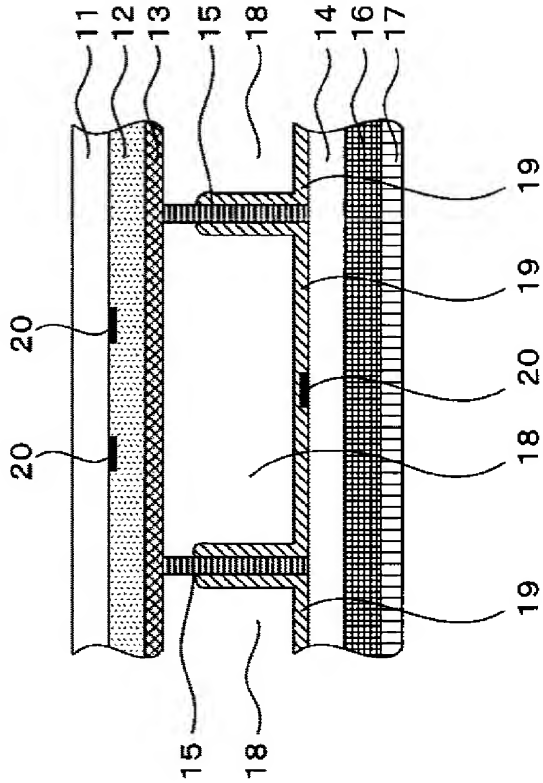
- [1] 共重合体(A1)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単体重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80～99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20質量%、有機酸基以外の官能基を有する単量体単位(a3)0～10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0～10質量%を含有してなる共重合体(A1)100質量部の存在下で、
単量体混合物(A2m)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単体重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40～100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60～0質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0～20質量%からなる単量体混合物(A2m)5～70質量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100質量部と、
金属の水酸化物(B)70～170質量部とを有し、
前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [2] 発泡倍率が1.05～1.4倍である、請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [3] さらに、一次粒子の平均粒子径が5～20nmであり、かつ、透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1～5質量部を含有してなる、請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [4] さらに、融点が $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、かつ分子量が1000未満である化合物(D)0.05～10質量部を含有してなる、請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [5] 前記化合物(D)が、脂肪族アミド化合物である、請求の範囲第4項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [6] 前記金属の水酸化物(B)が、水酸化アルミニウムである、請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。
- [7] 請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる、熱伝導性発泡シート状成形体。

- [8] 基材と、この基材の片面または両面に形成された請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性発泡シート状成形体。
- [9] 共重合体(A1)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)80～99.9質量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20質量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10質量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位(a4)0～10質量%を含有してなる共重合体(A1)100質量部、
単量体混合物(A2m)全体を100質量%として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40～100質量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0～60質量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0～20質量%からなる単量体混合物(A2m)5～70質量部、
単量体混合物(A2m)100質量部に対して0.1～50質量部の熱重合開始剤(E2)、
共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して70～170質量部の金属の水酸化物(B)を混合して混合物(F)を形成する工程、
混合物(F)を発泡させる工程、混合物(F)を加熱する工程、および混合物(F)をシート化する工程、を有する熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [10] 前記混合物(F)を発泡させる工程が、混合物(F)を発泡倍率が1.05倍～1.4倍となるように発泡させる工程である、請求の範囲第9項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [11] 前記混合物(F)が、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、一次粒子の平均粒子径が5～20nmでありかつ透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1～5質量部を混合してなる混合物である、請求の範囲第10項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [12] 前記混合物(F)が、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、融点が 120°C ～ 200°C でありかつ分子量が1000未満である化合物(D)0.05～10質量部を混合してなる混合物(G)である、請求の範囲第10項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。

- [13] 前記混合物(G)が、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmでありかつ透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1〜5質量部を混合してなる混合物である、請求の範囲第12項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [14] 前記混合物(F)が、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、融点が120〜200℃でありかつ分子量が1000未満である脂肪族アミド化合物0.05〜10質量部を混合してなる混合物(G')である、請求の範囲第10項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [15] 前記混合物(G')が、共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100質量部に対して、さらに、一次粒子の平均粒子径が5〜20nmでありかつ透過率法による疎水率が50%以下であるシリカ(C)0.1〜5質量部を混合してなる混合物である、請求の範囲第14項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。
- [16] 前記金属の水酸化物(B)が水酸化アルミニウムである、請求の範囲第9項に記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。

[図1]

100



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J133/04, C09J7/00, C08L33/04, C08K3/36, C08K3/22, C08J9/06, B32B5/18, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J133/04, C09J7/00, C08L33/04, C08K3/36, C08K3/22, C08J9/06, B32B5/18, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-322447 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-322449 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-285121 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2005 (18.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018634

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-102232 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 18 April, 1995 (18.04.95), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 7-157736 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claims; Par. Nos. [0007] to [0011]. (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-128931 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Claims; Par. Nos. [0035] to [0039] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-134666 A (Achilles Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09J133/04, C09J7/00, C08L33/04, C08K3/36, C08K3/22, C08J9/06, B32B5/18, B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09J133/04, C09J7/00, C08L33/04, C08K3/36, C08K3/22, C08J9/06, B32B5/18, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-322447 A (日本ゼオン株式会社) 2002.11.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-322449 A (積水化学工業株式会社) 2002.11.08, 特許請求の範囲, 【0022】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-285121 A (日本ゼオン株式会社) 2002.10.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.01.2005

国際調査報告の発送日

08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-102232 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 04.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P 7-157736 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 06.20, 特許請求の範囲, 【0007】-【0011】 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P 2002-128931 A (積水化学工業株式会社) 20 02.05.09, 特許請求の範囲, 【0035】-【0039】 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P 2002-134666 A (アキレス株式会社) 200 2.05.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16